



AQ

12

## Gebrauchsmuster

U1

- (11) Rollennummer G 89 12 731.5
- (51) Hauptklasse G01N 27/30  
Nebenklasse(n) G01N 27/36 G01N 27/416  
G01N 33/02
- (22) Anmeldetag 27.10.89
- (47) Eintragungstag 15.02.90
- (43) Bekanntmachung  
im Patentblatt 29.03.90
- (54) Bezeichnung des Gegenstandes  
pH-Elektrode für die analytische Chemie
- (71) Name und Wohnsitz des Inhabers  
Neukum Elektronik GmbH, 7541 Straubenhardt, DE
- (74) Name und Wohnsitz des Vertreters  
Otte, P., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 7250 Leonberg

2288/ot/mü  
16.10.1989

Firma NEUKUM-elektronik GmbH, 7541 Straubenhardt 1

0 pH-Elektrode für die analytische Chemie

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einer pH-Elektrode nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und bezieht sich insbesondere auf einen pH-Membraneinsatz beispielsweise für pH-Meßketten zur Verwendung im fleischverarbeitenden Gewerbe oder zur Messung in halbfesten Stoffen wie Käse, Pasten u.dgl.

0 Zur Durchführung der Messung des pH-Werts auf potentiometrischem Wege sind eine Vielzahl von unterschiedlichen Meßanordnungen bekannt, wobei stets eine pH-Glaselektrode, eine Bezugselektrode und ein die Ableitpotentiale beider Elektroden verarbeitender und den gemessenen pH-Wert beispielsweise anzeigender Meßformer vorhanden sind.

Die meisten pH-Meßeinrichtungen stellen eine Kombination von Glaselektroden und Bezugselektroden dar und bilden somit eine Elektroden-Meßkette, die dann eine

2288/ot/mü  
16.10.1989

27.10.89

- 2 -

im überwiegenden Maße industriell eingesetzte pH-Einstabmeßkette darstellt, wenn die beiden Elektrodenausführungen in einer Bauform vereinigt sind. Die Bestimmung des pH-Wertes beruht auf der Messung von Ionenkonzentrationen und ist allgemein hinreichend bekannt, so daß hierauf nicht weiter eingegangen zu werden braucht; damit die  $H^+$ -Ionenkonzentration mittels der Glasmembran der Meßelektrode erfaßt und in eine aussagefähige pH-Wertangabe umgesetzt werden kann, ist die Bezugselektrode erforderlich, die ein konstantes Vergleichs- oder Ableitpotential zur Meßelektrode herstellt, wobei die Trennung an der Kontaktstelle zwischen dem Innenelektrolyten der Bezugselektrode und der Meßlösung über eine Kapillarverbindung, nämlich das sogenannte Diaphragma erfolgt.

Diese konstruktive Anordnung (also Glasmembran der Meßelektrode und Diaphragma der Bezugselektrode) erfordert es, daß sich während der Messung sowohl die Glasmembran als auch das Diaphragma innerhalb des Meßmediums befinden; für das Diaphragma ist mindestens eine äußere Kontaktauflage erforderlich.

Probleme ergeben sich speziell im Bereich der Bezugselektrode bei besonderen Einsatzfällen dann, wenn Messungen beispielsweise im fleischverarbeitenden Gewerbe oder in halbfesten Stoffen wie Käse, Pasten u.dgl. durchgeführt werden müssen. Auch in solchen Anwendungsfällen ist es zwar möglich, die pH-Elektrode in das Meßmedium einzuschieben und nach Durchführung der Messung wieder herauszuziehen, wobei man, falls sich Verschmutzungen an der Glasmembran der Meßelektrode ergeben haben, eine entsprechende Säuberung vornehmen kann.

8910701

2288/ot/mü  
16.10.1989

27.10.89

- 3 -

An der Bezugselektrode ergibt sich jedoch durch das Einschieben und Herausziehen zwangsläufig eine Verschmutzung oder Blockierung des Diaphragmas, wodurch es ebenso zwangsläufig zu Verfälschungen der Meßergebnisse kommt, eventuell auch zur allmählichen Vergiftung des Innenelektrolyten.

Es ist daher auch schon bekannt (DE-GM 87 09 937.3), eine pH-Meßkette zur Messung an solchen halbfesten Stoffen mit einem Bezugssystem zu versehen, welches innerhalb eines Elektrolyt-Gefäßes mit festen Abmessungen einen gelartigen Bezugselektrolyten in Form eines geeigneten Polymers verwendet. Um eine langzeitliche Nullpunktstabilität des Bezugssystems zu erreichen, ist in das Polymer Kaliumchlorid in kristalliner Form eingebracht. Wesentlich ist ferner, daß die untere Grenzfläche des den Bezugselektrolyten bildenden Polymers gleichzeitig das Meßdiaphragma wirkt, das Elektrolytgefäß also an dieser Stelle nicht geschlossen ist. Beim Meßvorgang wird dann zwar die pH-Elektrode mit ihrer Glasmembran in den zu messenden Stoff eingebracht; die untere freie Fläche des gelartigen Bezugselektrolyten wird jedoch nur auf die Oberfläche des Meßmediums aufgesetzt.

Dabei ist es ferner bekannt (DE-GM 89 06 234.5), die eigentliche pH-Meßelektrode, nämlich einen Glasgefäß-einsatz mit der pH-Membran, in einem Schutzrohr anzuordnen, welches seinerseits mit einem der Handhabung des Geräts (pH-Meßkette) dienenden Handgriffs fest verbunden ist, beispielsweise über eine Verschraubung. Zum Schutz dieser pH-Glaselektrode kann das Schutzrohr noch eine aus einem oder mehreren Flügeln bestehende

8912731

2288/ot/mü  
16.10.1989

27.10.89

- 4 -

vordere Lanzette aufweisen, die die über das Schutzrohr hinausragende pH-Glasmembran umgibt.

Eine grundsätzliche Problematik bei solchen speziell für die Verwendung im fleischverarbeitenden Gewerbe oder zur Messung halbfesten Stoffen eingesetzten pH-Elektrode bzw. in Verbindung mit dieser von entsprechenden Meßketten besteht nun darin, daß wiederholt auch Messungen durchgeführt werden müssen bzw. solche Messungen nicht auszuschließen sind, bei denen die pH-Elektrode sozusagen auf dem Kopf steht, beispielsweise also von unten und insoweit gegen die Schwerkraftwirkung in Gewebe oder zu messende Massen eingeführt werden muß, etwa bei der Fleischverarbeitung.

Da jedoch üblicherweise der Innenpuffer der pH-Elektrode eine Flüssigkeit ist und normalerweise ein erhebliches Luftpolster jedenfalls bei hermetisch abgeschlossenen pH-Elektroden mit eingeschlossen ist, schon um eine Beschädigung oder ein Zerplatzen des Glasröhrchens der pH-Elektrode zu vermeiden, wenn sich unterschiedliche Temperatureinflüsse ergeben, ergibt sich bei solchen Überkopf-Messungen der nachteilige Effekt, daß das Luftpolster oder die in dem Innenpuffer enthaltenen Luftblasen nach oben wandern. Es erfolgt dann eine Trennung der inneren Glasflächen der Membran von dem Innenpuffer, wobei diese Glasfläche zum überwiegenden Teil oder ganz von Luft besetzt wird, so daß keine sinnvollen Meßergebnisse mehr möglich sind. Jedenfalls kommt es in weitestem Maße zu einer Verfälschung der Meßergebnisse, was aber auch nicht immer erkennbar ist, da die Bedienungsperson ja nicht weiß und möglicherweise bei opaker Gestaltung der Glasmembran auch nicht erkennen kann, daß die innere Membran-

0913731

27.10.89

2288/ot/mü  
16.10.1989

- 5 -

glasfläche nicht mehr mit dem Innenpuffer in Kontakt steht, sondern sich in diesem Bereich überwiegend Luftblasen angesiedelt haben.

O Andererseits ist aber eine solche von unterhalb des Meßguß durchgeführte Messung häufig gar nicht zu vermeiden, wobei im übrigen das geschilderte Phänomen auch dann auftauchen kann, wenn die Bedienungsperson während der Messungen das Gerät mit der pH-Meßkette beispielsweise unbewußt so ungeschickt ablegt, daß die pH-Glasmembran nach oben weist. Auch in diesem Falle können Luftblasen die innere Glasmembranwand in einem solchen Ausmaß besetzen, daß sich Falschmessungen ergeben, die möglicherweise gar nicht erkannt werden. Das bedeutet, daß die Genauigkeit der Messung abhängig ist von der Vorgeschichte und der jeweiligen Behandlung des Geräts.

O Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, hier Abhilfe zu schaffen und sicherzustellen, daß bei einer pH-Elektrode, insbesondere in Verbindung mit einer pH-Meßkette zur Messung in halbfesten Stoffen wie Käse, Pasten oder im fleischverarbeitenden Gewerbe auch dann keine Verfälschung oder ein Ausfall der Meßergebnisse auftritt, wenn bei der Messung die pH-Elektrode sozusagen auf den Kopf gestellt wird.

#### Vorteile der Erfindung

Die Erfindung löst diese Aufgabe mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 bzw. der Merkmale der Ansprüche 2, 3 und 4 und hat den Vorteil, daß auch dann, wenn die pH-Membran auf den Kopf gestellt wird, der Innenpuffer nicht zurückläuft, sondern die vollständige

8912731

27.10.89

2288/ct/mü  
16.10.1989

- 6 -

Benetzung der inneren pH-Membranwandung aufrechterhalten bleibt, so daß sich auch keine Änderung bei den Meßbedingungen ergibt.

Besonders vorteilhaft ist hierbei, daß der angestrebte Erfolg in kostengünstiger und unkomplizierter Weise erreicht werden kann, wobei die Ausbildung der pH-Elektrode so getroffen ist, daß diese die Form eines kürzeren Glaseinsatzes aufweist, der über den größten Teil seiner Länge von einem Schutzrohr aufgenommen ist, welches im wesentlichen die eigentliche pH-Membranfläche zur Durchführung der Messungen freiläßt. Die pH-Membran selbst ist daher lediglich ein im Vergleich zur Länge des Schutzrohres verkürzter und hermetisch abgeschlossener Glaseinsatz, der auf seiner Rückseite vollständig abgedichtet ist, wobei der Elektrodendraht, üblicherweise ein Silber-Silberchloriddraht, als in den Innenpuffer hineinreichende Ableitung hindurchgeführt und längs des Schutzrohres weiter bis zu den in einem geeigneten Handgriff angeordneten Impedanzwandlern, Auswerteschaltungen u.dgl. geführt ist.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen der Erfindung möglich. Besonders vorteilhaft ist die spezielle geometrische Form des pH-Glaseinsatzes, also des die pH-Membran bildenden Glasgefäßes, welches nach außen/hinten dort, wo die Form in das Schutzrohr übergeht, gewölbt ausgeführt ist, so daß sich ein glatter Übergang ergibt ohne die Möglichkeit einer Schmutzrandbildung an dieser Stelle bei gleichzeitiger sicherer Membranabstützung. Es ist daher möglich, die Membran in geeigneter Weise elastisch im Schutzrohr einzubetten

8910731

27.10.89  
-7-

8

und abzudichten. Unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten für Glas und Stahl spielen dann keine Rolle mehr.

Besonders vorteilhaft ist ferner die Möglichkeit, den Innenpuffer so zähflüssig zu machen, also zu verdicken, daß auch dann, wenn die pH-Membran auf den Kopf gestellt wird, der Innenpuffer nicht, jedenfalls nicht innerhalb der hier in Frage kommenden Zeiträume, zurücklaufen kann, obwohl innerhalb des Einschlusses durch die Glaselektrode ein Luftkissen vorhanden ist.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, innerhalb der pH-Glaselektrode überhaupt keinen Luftraum mehr vorzusehen, andererseits aber eventuellen Volumenänderungen des Innenpuffers dadurch Rechnung zu tragen, daß die Abdichtung nach außen elastisch ausgeführt wird, so daß diese Abdichtung etwas nachgeben kann und der starre Glasbehälter der pH-Membran nicht beansprucht wird.

Schließlich besteht eine weitere Möglichkeit darin, in den Innenraum der pH-Glaselektrode zusammen mit dem Innenpuffer ein elastisch nachgiebiges, also kompressibles Material einzubringen, beispielsweise einen nur teilweise offenporigen Schwamm aus geeignetem Material, der dann lediglich teilweise von dem Innenpuffer getränkt ist, so daß ebenfalls ein Volumenänderungen ausgleichender Luftraum nicht erforderlich ist und die pH-Membran nach außen starr abgedichtet werden kann unter Verwendung hierzu besonders geeigneter Materialien.

8912731



2288/ot/mü  
16.10.1989

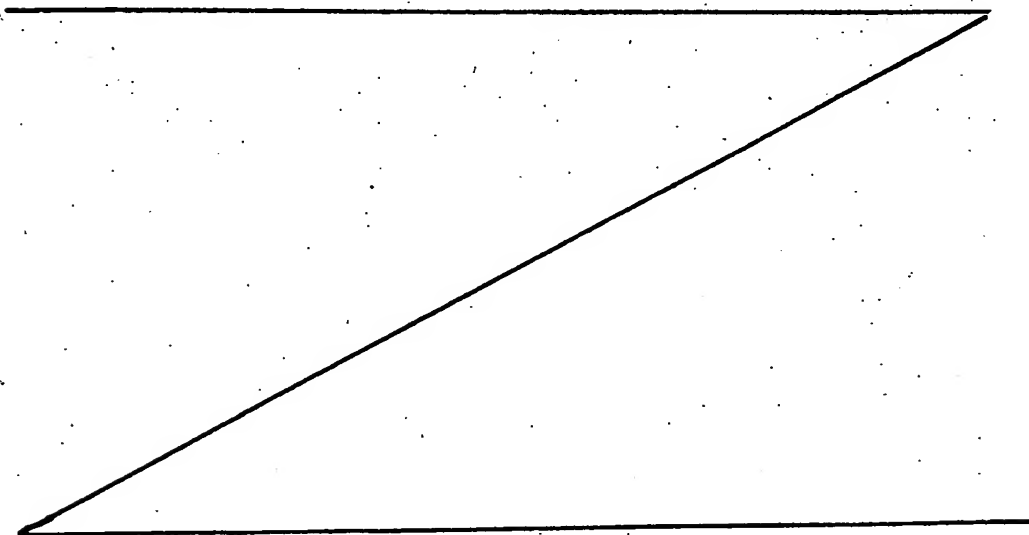
27.10.89

- 8 -

Eine letzte Möglichkeit besteht schließlich darin, ein geeignetes Material mit dem Innenpuffer vollständig zu tränken und dieses Material dann innerhalb der Membran, also an der Innenwandung der Glasmembran anliegend so anzuordnen, daß dieses mit dem Innenpuffer vollgesaugte Material, welches beispielsweise ein Wattebausch, oder ein Schwämmchen o. dgl. sein kann, den Innenpuffer innerhalb der Membran hält, auch dann, wenn die Elektrode auf den Kopf gestellt wird und obwohl sich bei einer solchen Anordnung im hinteren Teil des pH-Glas-elektrodeneinsatzes durchaus Luft befinden kann, sich zur Ermöglichung eines Volumenausgleichs auch befinden sollte.

#### Zeichnung

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen:



/9

8912731

2288/ot/sei  
9.1.1990

13.01.90

35

- Fig. 1 in stark vergrößerter Darstellung eine bevorzugte Ausführungsform einer pH-Meßelektrode mit vorderem, die pH-Membran umfassenden Glaseinsatz, der in einem nur teilweise dargestellten Schutzrohr der Meßelektrode aufgenommen ist;
- Fig. 2 in einer geschnittenen Teildarstellung die pH-Meßelektrode sowie die Art ihrer Befestigung am Gehäuse (Teilschnittdarstellung);
- Fig. 3 ein handgriffartiges Gehäuse einer pH-Meßkette, welches die der Erfindung zugrundeliegende pH-Meßelektrode sowie eine im einzelnen nicht dargestellte Bezugselektrode nach Art einer pH-Meßkette aufnimmt.

#### Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Der Grundgedanke vorliegender Erfindung besteht darin, den Raum des Innenelektrolyten bzw. Innenpuffers einer hermetisch abgedichteten pH-Glasmembran so auszubilden, daß dieser entweder keinen Luftraum enthält, bei entsprechender Vorsorge gegenüber möglichen Temperaturschwankungen, die ein Zerschlagen des Gefäßes verhindern, oder durch andere Maßnahmen, nämlich Verdickung des Innenpuffers, dafür zu sorgen, daß eventuell vorhandene Luftkissen oder Lufteinschlüsse auch dann nicht in den Bereich der Membraninnenwandung vordringen können, wenn die pH-Meßelektrode entgegen der Schwerkraftwirkung, also durch auf den Kopf stellen, gehandhabt wird.

09.11.91

Im folgenden wird zunächst allgemein auf die in einem Schutzrohr 12 aufgenommene pH-Glasmembran 13 einer pH-Meßelektrode 10 anhand der Darstellung der Fig. 2 und 3 eingegangen.

Das den vorderen pH-Glaselektroden Einsatz 13 aufnehmende Schutzrohr 12 sitzt fest in einem Elektrodenstecker 11, der seinerseits aufgenommen ist von einer die Gehäusewandung 14 durchsetzenden und mit dieser verschraubten Elektrodenbuchse 15. Auf diese Weise ist es auch möglich, das Meßelektrodensystem an der Trennstelle Elektrodenstecker 11/Elektrodenbuchse 15 zu trennen, wobei die Steckverbindung in geeigneter Weise ausgebildete, beispielsweise peripher verteilte Schnappeinrichtungen aufweist, die den Stecker 11 sicher axial in der Aufnahmebuchse 15 halten, mit entsprechenden, falls gewünscht auch coaxial zueinander angeordneten Kontakten (Zapfen und Aufnahmestecker) zur Weiterleitung des Ableitungspotentials.

In vorteilhafter Weise ist innerhalb des Schutzrohres 12 noch ein Temperatursensor 16 angeordnet, so daß es möglich ist, der innerhalb des Gehäuses 17 angeordneten Impedanzwandler- und Recheneinheit noch ein Temperatursignal zu vermitteln.

Schutzrohr 12 mit vorderem pH-Glaselektroden Einsatz 13 sind von die vordere pH-Glasmembran überragenden Schutzspitzen 18 umgeben. Diese Schutzspitzen 18 sitzen in einer vorzugsweise gesonderten Halterung 19, die sich im Bereich des Elektrodensteckers 11 befindet, wobei die Halterung 19 in geeigneter Weise am besten mit dem Schutzrohr 12 verbunden ist.

Es sind vorzugsweise drei Schutzspitzen 18 vorgesehen, die in gleichmäßigem Winkelabstand das Schutzrohr mit der aufgenommenen, beispielsweise eingekitteten pH-Glaselektrode umgeben. Die Einsteckschutzspitzen 18 sitzen angrenzend zum Schutzrohr 12 fest in der Halterung 19. Diese Halterung 19 ist vorzugsweise durch ein Gewinde 20 auf das Schutzrohr 12 aufgeschraubt und daher auch zusammen mit den Schutzspitzen separat abnehmbar. Dies ermöglicht eine leichtere Reinigung und bei Bedarf auch ein Arbeiten ohne Schutzspitzen bei dann allerdings ungeschützter pH-Membran. Ferner kann die eigentliche pH-Elektrode ausgetauscht werden, ohne daß die Halterung mit den Schutzspitzen mit ausgetauscht zu werden braucht.

Bevor auf die Innenpuffer und die sonstige Befüllung des eigentlichen pH-Glasmembrangefäßes eingegangen wird, wird darauf hingewiesen, daß, wie am besten der Darstellung der Fig. 1 entnommen werden kann, der Glaseinsatz der pH-Membran vom vorderen Spitzenbereich nach hinten sich allmählich verdickend und dann nach außen rückwärts gerichtet gewölbt und wieder nach innen einziehend ausgebildet ist und so einen glatten, störungsfreien Übergang mit der gefasten Randkante des Schutzrohrs 12 bildet, wie dies bei 21 in Fig. 1 gezeigt ist. Hierdurch ergeben sich mehrere Vorteile, nämlich Vermeidung eines Schmutzrandes im Übergang sowie die Möglichkeit, daß sich die pH-Membran, genauer der die pH-Membran umfassende pH-Glaselektrodeneinsatz 13 nach hinten am vorderen Rand des Schutzrohrs direkt formschlüssig abstützen kann, so daß es möglich ist, die Einbettung und Abdichtung im Schutzrohr 12 auch elastisch durchzuführen, wobei ferner unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten für Glas und Stahl (Schutzrohrmaterial)

Rechnung getragen werden kann.

Aus der Darstellung der Fig. 1 erkennt man am besten, wie der pH-Glasmembraneinsatz 13 in der Stahlröhre des Schutzrohrs 12 sitzt; die Silber-Silberchlorid-Drahtableitung 22 ist durch das Innere des Schutzrohrs geführt, durchsetzt verschiedene, sich innerhalb des verjüngten, röhrenförmigen Schaftbereichs 13a des pH-Glaselektrodeneinsatzes 13 befindende Materialien und endet in der vorderen Spitze, in welcher sich der Innenpuffer 23 der pH-Membran befindet. Es gibt nun mehrere Möglichkeiten, um den sich im Innenraum des pH-Glaselektroden-einsatzes befindlichen, auf pH-7 gepufferten Innenelektrolyten so zu stellen, daß die Innenwandung der eigentlichen pH-Membran, also des vorderen Spitzenbereichs 13b einschließlich der sich dort befindenden Ableitungselektrode nicht durch den zurückfließenden Innenpuffer freigelegt wird, und zwar als erste Möglichkeit eine besonders zähflüssige Gestaltung des Innenpuffers, der sich dann beispielsweise bis zu dem durch das Bezugszeichen 24 gekennzeichneten Spiegel in dem pH-Glaselektroden-einsatz 13 befinden kann, mit beliebigem Luftraum zwischen dem Spiegel 24 und einer oberen, festen Abdichtung 25, die dann wie ein Pfropfen stabil und starr innerhalb des Glaseinsatzes sitzt und den Innenraum hermetisch nach außen abdichtet. Der Ableitungsdraht ist dann durch diesen Pfropfen hindurchgeführt. In diesem Fall einer stark verdickten Innenpufferlösung spielt ein möglicher Lufteinschluß keine Rolle, da auch bei einer gegenüber der Darstellung der Fig. 1 auf den Kopf gestellten pH-MeBelektrode die leichtere Luft nicht in der Lage ist, den zähflüssigen Innenpuffer aus seiner Position zu verdrängen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, zwischen dem Innenpuffer 23 und der Abdichtung 25 überhaupt keinen Luftraum freizulassen, d.h. der Spiegel des Innenpuffers erstreckt sich dann bis zu der gestrichelten Trennlinie 25a, bis zu welcher die Abdichtung von oben als Pfropfen in den Glasschaft des pH-Glaselektroden-einsatzes hineinreicht. Hier besteht allerdings eine gewisse Notwendigkeit, einen solchermaßen ausgebildeten pH-Glaselektroden-einsatz gegenüber Temperaturschwankungen unempfindlich zu machen, die beispielsweise auftreten können, wenn die pH-Meßelektrode etwa mit heißem Wasser zu Reinigungszwecken gespült wird oder sonstige Temperaturschwankungen auftreten. Es wird daher in diesem Zusammenhang vorgeschlagen, die Abdichtung 25 entsprechend elastisch auszuführen, beispielsweise aus einem geeigneten Silikongummi oder aus einem sonstigen geeigneten elastomeren Material herzustellen, welches dann in der Lage ist, auch entsprechend elastisch-nachgiebig nachzugeben, wenn es zu Volumenänderungen des Innenpuffers kommen sollte. Da in diesem Falle gar keine Lufteinschlüsse vorhanden sind, können diese auch bei umgekehrter Arbeitsposition der pH-Meßelektrode keinen Schaden anrichten.

Eine weitere und insofern auch bevorzugte Möglichkeit vorliegender Erfindung besteht darin, dem Innenraum des pH-Glaselektroden-einsatzes 13 mehrere, gegebenenfalls unterschiedliche Materialien so anzuordnen, daß trotz Fehlens von Lufteinschlüssen, die durch ihre Kompressibilität normalerweise Temperaturschwankungen des Innenpuffers auffangen können, solche Volumenänderungen dennoch möglich sind, indem man nämlich in den Innenraum, vorzugsweise im Bereich des Glaselektroden-schaftes 13a kompressible Materialien einbringt, die

mit dem Innenpuffer getränkt sein können, also beispielsweise einen Schwamm o. dgl. Dieses Material ist in der Lage, bei Drucksteigerungen im Inneren sein Volumen entsprechend zu ändern, also zu reduzieren bzw. bei Druckabsenkung wieder eine Volumensvergrößerung vorzunehmen, so daß auch in diesem Fall keine Probleme entstehen.

Eine bevorzugte Ausführungsform bei dieser Möglichkeit besteht dann darin, daß man zunächst vom Spiegel 24 des Innenpuffers 23 ausgehend nach oben eine geeignete Schaumschicht 26 anordnet, die vorzugsweise beispielsweise ein Silikonschaum ist. An diese Schaumschicht 26 schließt sich dann weiter nach oben eine Silikon-Gummschicht 27 an, die schon eine gute Abdichtwirkung entfalten kann, jedoch nicht stabil ist, so daß dann bevorzugt noch ein Abschlußpfropfen 25 als Endabdichtung vorgesehen ist, der dann durchaus aus einem starren, also aushärtenden Material besteht und etwa ein Epoxidharz o. dgl. sein kann. Auf diese Weise läßt sich ein allen Anforderungen gewachsener pH-Glaselektrodeneinsatz realisieren, wobei es dann im übrigen auch nicht mehr störend ist, wenn noch geringe Lufteinschlüsse vorhanden sind, beispielsweise wie bei 28 in gestrichelter Umrandung angegeben, da eine solche einzelne Luftblase nicht mehr in der Lage ist, die elektrochemischen Vorgänge zwischen der pH-Membran und der Ableitung zu stören.

Eine letzte und besonders einfache Möglichkeit, den Innenpuffer auch dann im Membranbereich zu halten, wenn das Gerät in einer Über-Kopf-Position benutzt wird, besteht darin, daß man ein entsprechend geeignetes, sich mit dem Innenpuffer vollsaugendes Material ver-

wendet und dieses so, wie in der Fig. 1 bei 30 gezeigt, innerhalb des etwas erweiterten Kopfbereichs, also angrenzend an die eigentliche pH-Membran des pH-Glaselektrodeneinsatzes anordnet. Dieses mit dem Innenpuffer vollgesaugte Material, welches beispielsweise ein Watteflausch oder ein geeignetes Schwämmchen sein kann, ist dann in der Lage, den Innenpuffer auch dann innerhalb der Membran zu halten, wenn die Elektrode auf den Kopf gestellt wird, und zwar auch dann, wenn sich im hinteren Teil des pH-Glaselektrodeneinsatzes Luft befindet. Diese Möglichkeit bedeutet, daß, wie bei den weiter vorn erläuterten Ausführungsbeispielen auch, der Spiegel des Innenpuffers sich etwa bei der Linie 24 in der Normalposition des Glaselektrodeneinsatzes entsprechend der Darstellung der Fig. 3 befindet, während die beiden mit 26, 27 bezeichneten Materialeinsätze lediglich Luft umfassen und der Einsatz 25 dann wieder eine problemlos auch starre Abdichtung des Glaselektrodeneinsatzes bilden kann.



2288/ot/mü  
16.10.1989

Firma NEUKUM-elektronik GmbH, 7541 Straubenhardt 1

Schutzansprüche

1. pH-Elektrode für die analytische Chemie, insbesondere in Form eines pH-Glaselektrodeneinsatzes für eine im fleischverarbeitenden Gewerbe oder zur Messung in halbfesten Stoffen wie Käse, Pasten u. dgl. verwendete pH-Meßkette, bei der die pH-Elektrode zur Durchführung der Messung mit dem Meßmedium in Kontakt gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß bei weitgehender Lufteinschlußfreiheit ein mit dem Innenpuffer-Elektrolyt (23) höchstens teilweise getränktes schaumartiges Material mit vorgegebener Kompressibilität in dem hermetisch nach außen abgeschlossenen Innenraum des die pH-Membran umfassenden pH-Glaselektrodeneinsatzes angeordnet ist.
2. pH-Elektrode für die analytische Chemie, insbesondere in Form eines pH-Glaselektrodeneinsatzes für eine im fleischverarbeitenden Gewerbe oder zur Messung in halbfesten Stoffen wie Käse, Pasten u. dgl. verwendete pH-Meßkette, bei der die pH-Elektrode zur Durchführung der Messung mit dem Meßmedium in Kontakt gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß in den hermetisch nach außen abgedichteten Innenraum des

die pH-Membran umfassenden pH-Glaselektrodeneinsatzes (13) ein verdickter und daher zähflüssiger Innenpuffer (23) angeordnet ist.

- ( )
3. pH-Elektrode für die analytische Chemie, insbesondere in Form eines pH-Glaselektrodeneinsatzes für eine im fleischverarbeitenden Gewerbe oder zur Messung in halbfesten Stoffen wie Käse, Pasten u. dgl. verwendete pH-Meßkette, bei der die pH-Elektrode zur Durchführung der Messung mit dem Meßmedium in Kontakt gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß der sich im Innenraum des die pH-Membran umfassenden pH-Glaselektrodeneinsatzes befindende Innenpuffer (23) lufteinschlußfrei unmittelbar angrenzend an die den Innenraum nach außen abschließende Abdichtung (25) angeordnet und die Abdichtung (25) elastisch ausgeführt ist.
- ( )
4. pH-Elektrode für die analytische Chemie, insbesondere in Form eines pH-Glaselektrodeneinsatzes für eine im fleischverarbeitenden Gewerbe oder zur Messung in halbfesten Stoffen wie Käse, Pasten u. dgl. verwendete pH-Meßkette, bei der die pH-Elektrode zur Durchführung der Messung mit dem Meßmedium in Kontakt gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit dem Innenpuffer-Elektrolyt (23) getränktes schaumartiges Material (Silikonschaumgummi, faserartiger Schwamm, Watte o. dgl.) in dem hermetisch nach außen abgeschlossenen Innenraum des die pH-Membran umfassenden pH-Glaselektrodeneinsatzes innerhalb des Membranbereichs angeordnet ist, derart, daß der Innenpuffer lageunabhängig die Membran-Innenwandung netzend gehalten ist.

2288/ot/mü  
16.10.1989

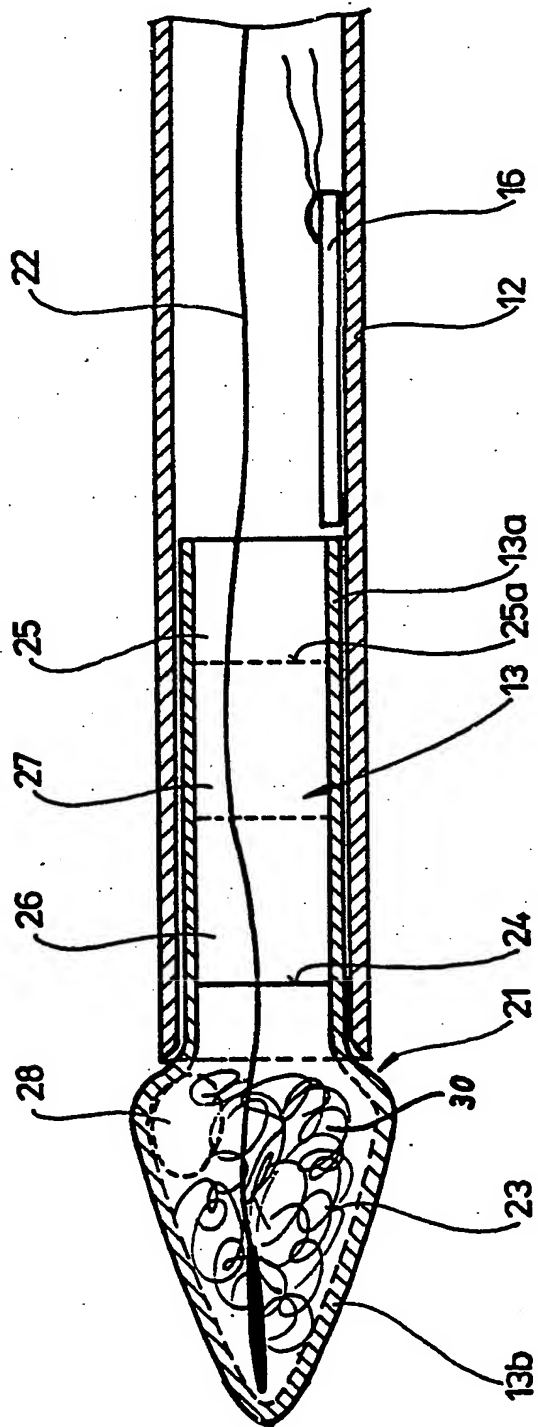
27.10.89

5. pH-Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das schaumartige Füllmaterial (26) unmittelbar an den Spiegel (24) des Innenelektrolyten luft-einschlußfrei angrenzt, daß oberhalb des schaumartigen Materials ein elastisches Dichtmaterial (Silikongummi 27) angeordnet ist und daß zur Bildung einer starren Abdichtung nach außen der obere Randbereich des pH-Glaselektrodeneinsatzes (13) durch ein starres Abdichtmaterial (Epoxidharz) verschlossen ist, wobei die Silber-Silberchloridableitung sämtliche Materialien durchsetzt.
6. pH-Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Glaselektrodeneinsatz (13) mit einem verjüngten Schaftende (13a) von einem Schutzrohr (12) aufgenommen ist und daß der vordere Spitzenbereich (13b) des pH-Glaselektrodeneinsatzes (13) sich zunächst nach außen erweiternd und anschließend nach innen eingewölbt unter Formung einer Abschulterung so ausgebildet ist, daß der pH-Membrankopfteil sich rückwärtig an die abgeschrägte Außenwandung des Schutzrohrs (12) abstützt.
7. pH-Elektrode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Schaftteil (13a) des pH-Glaselektrodeneinsatzes mittels eines unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten für Glas und Stahl (Schutzrohr 12) berücksichtigenden elastischen Abdichtungsmaterials in das Schutzrohr (12) eingebettet ist.

8910781

13.01.90

Fig.1



09.12.91